

軟 X 線吸収分光による  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  の化学状態の解析Chemical state analysis of  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  by soft X-ray absorption spectroscopy早川徳洋<sup>1</sup>・川合徹<sup>1</sup>・坂井浩<sup>1</sup>・尾山貴司<sup>1</sup>  
山中恵介<sup>2</sup>・与儀千尋<sup>2</sup>・太田俊明<sup>2</sup>Norihiro Hayakawa<sup>1</sup>, Toru Kawai<sup>1</sup>, Hiroshi Sakai<sup>1</sup>, Takashi Oyama<sup>1</sup>  
Keisuke Yamanaka<sup>2</sup>, Chihiro Yogi<sup>2</sup> and Toshiaki Ohta<sup>2</sup><sup>1</sup>株式会社村田製作所, <sup>2</sup>立命館大学 SR センター  
<sup>1</sup>Murata Manufacturing Co, Ltd., <sup>2</sup>SR Center, Ritsumeikan University

リチウムイオン電池正極材の  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  材について、充電反応における Ni と Mn の化学状態の変化について調べるため、軟 X 線領域での XAFS(XANES)測定を行った。その結果、充電反応に伴う Li 脱離によって、Ni が+2 価から+3 価を経て、+4 価へと価数変化することがわかった。一方、Mn は+4 価のままであった。Li 脱離により不足した電子を、Ni が価数変化することにより電荷補償していることがわかった。

Soft X-ray absorption spectroscopy measurements were carried out in order to clarify the chemical states of  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  for the cathode in lithium ion batteries. XANES spectra exhibited that Ni valence varies from divalent to tetravalent via an intermediate state of trivalent although Mn valence remains tetravalent. Ni plays an important role in maintaining charge neutrality of  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  releasing  $\text{Li}^+$  ions by the charging of the battery.

**Keywords:**  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , XAFS, XANES

**背景と研究目的:** スピネル構造をもつマンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) の Mn の一部を Ni で置換した  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  は<sup>1)</sup>、5Vもの高電位での充放電を可能とする次世代リチウムイオン電池(LIB)用の正極材である。しかし充電・放電に伴う詳細な化学状態の変化について十分に理解されているとはいえない。充放電サイクルの安定性や充放電特性の向上のため、本材料における充電過程の化学状態の変化についてXAFS解析により詳細に検討した。

**実験:** 充電状態が異なる、すなわちLiの脱離量が異なる $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を得るため、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 粉末をシート状に成型し、これを正極として、また金属Li板を負極として評価用電池セルを作製した。電池セルではセパレーターにポリプロピレンを用い、電解液に 1M  $\text{LiPF}_6$  とエチレンカーボネート:ジエチルカーボネート=3:7を用いた。この電池セルを充電反応させて電気化学的に正極からLiを脱離させた。Fig.1に示した0, 70および135 mAh/gの容量で充電反応を止め、 $x=0, 0.5$ および0.9に調整した $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を得た。

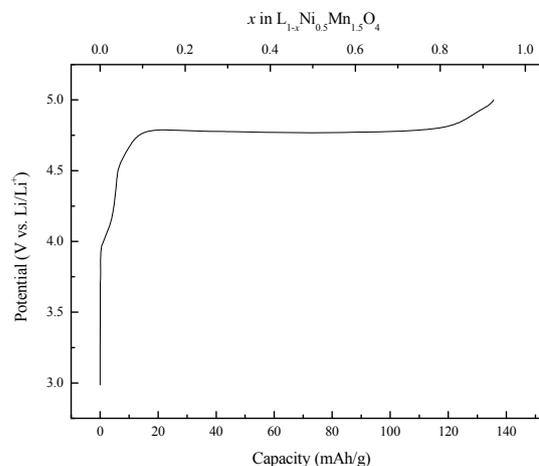


Fig.1 Electrical potential of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode as a function of the capacity of the battery cell. The  $x$  value in  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  was obtained by the linear interpolation, which is estimated 1.0 at the theoretical maximum capacity (146.6 mAh/g).

充放電過程におけるLIB材料の評価においては、材料と大気中の水分との反応を抑える必要

がある。このため測定試料は、不活性なArガス雰囲気露点 $-75^{\circ}\text{C}$ 以下、 $\text{O}_2$ 濃度1 ppm以下に管理されたグローブボックス内で上記電池セルから $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ シートを取り出し、ジエチルカーボネートで溶剤洗浄した後、トランスファーベッセルにてAr封入された状態で大気に暴露することなく測定チャンバーまで輸送した<sup>2)</sup>。今回NiとMnの価数の変化に注目した評価を行うため、これらの変化に対して敏感な $\text{L}_{2,3}$ -edgeのX線吸収端近傍微細構造(X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES)領域のX線吸収スペクトルを測定した。測定は、大気非暴露環境下で測定が可能であり、かつ軟X線領域の測定が可能な立命館大学SRセンターのUltraSoftXASビームライン(BL2)にて実施し、部分蛍光収量法(Partial Fluorescence Yield, PFY)を用いてXANESスペクトルを取得した<sup>3)</sup>。

### 結果、および、考察：

Fig.2 に  $x=0$  , 0.5 および 0.9 の  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  より得られた Ni  $\text{L}_{2,3}$ -edge XANES スペクトルをそれぞれ示す。 $x=0.5$  および 0.9 の Ni  $\text{L}_{2,3}$ -edge XANES は、 $x$  に依存して全体的に高エネルギー側にシフトが認められた。充電反応により Ni は、+2 価( $x=0$ )から +3 価( $x=0.5$ )を経由して、+4 価( $x=0.9$ )へと変化したと考えられる。Fig.3 に  $x=0.0, 0.5$  および 0.9 について得られた Mn  $\text{L}_{2,3}$ -edge XANES

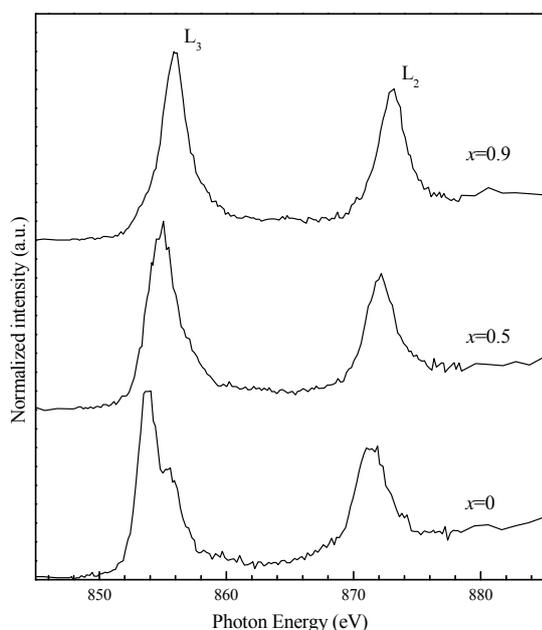


Fig.2 XANES spectra of Ni  $\text{L}_{2,3}$ -edge obtained from  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.5$  and  $0.9$ ).

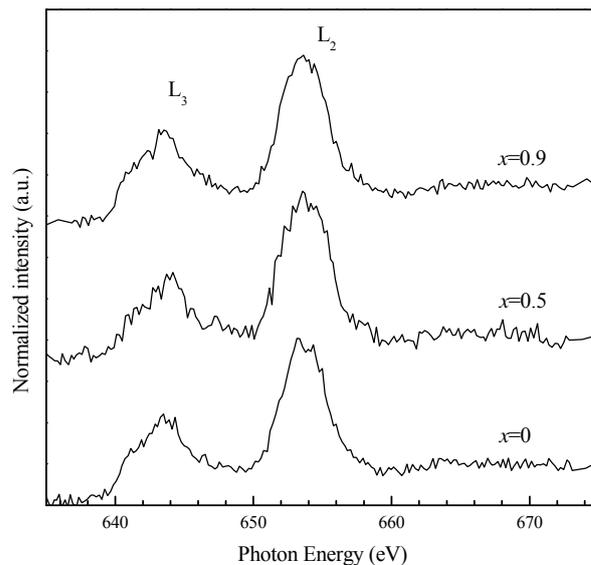


Fig.3 XANES spectra of Mn  $\text{L}_{2,3}$ -edge obtained from  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.5$  and  $0.9$ ).

スペクトルをそれぞれ示す。Mn  $\text{L}_{2,3}$ -edge XANES に  $x$  に依存した変化は認められなかった。 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  における Mn の価数は+4 価のままであり、Li の脱離によって変化しないことがわかった。

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  の充電反応は、Mn の寄与が小さく、主に Ni が重要な役割を果たしていることがわかった。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  からの Li の脱離により不足した電子を、Ni が価数変化することにより電荷補償していると考えられる。

### 文献

- 1) 金村聖志, 星川渉, 梅垣高士: 粉体および粉末冶金 **48**, 283 (2001).
- 2) K. Nakanishi, S. Yagi and T. Ohta: IEEJ Trans. EIS **130**, 1762 (2010).
- 3) C. Yogi, K. Nakanishi and T. Ohta: Advances in X-Ray Analysis **43**, 147 (2012).

### 論文・学会等発表

- [1]早川徳洋、川合徹、坂井浩、尾山貴司、山中恵介、与儀千尋、太田俊明、表面科学学術講演会第 32 回大会、20Bp02(2012)(口頭発表)